

BEST AVAILABLE COPY

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
7. Juni 2001 (07.06.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/39883 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **B01J 27/26**,
C08G 65/10, 65/26

(DE). OOMS, Pieter [NL/DE]; Doerperhofstr. 16, 47800
Krefeld (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/11835

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BAYER AKTIENGE-
SELLSCHAFT**; 51368 Leverkusen (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:
21. November 2000 (21.11.2000)

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU,
CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL,
TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
199 58 355.2 3. Dezember 1999 (03.12.1999) DE

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW).
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM). europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,
ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): **HOFMANN, Jörg**
[DE/DE]; Oldenburger Weg 10, 47829 Krefeld (DE).
KLINKSIEK, Bernd [DE/DE]; Obervolbach 10, 51429
Bergisch Gladbach (DE). **EHLERS, Stephan** [DE/DE];
Pantaleonstr. 10, 50676 Köln (DE). **FECHTEL, Thorsten**
[DE/DE]; Münsterer Str. 25, 51063 Köln (DE). **FÖHLES,**
Franz [DE/DE]; Schelthoferstr. 128, 47918 Tönisvorst

Veröffentlicht:

— Mit internationalem Recherchenbericht.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING DMC CATALYSTS

WO 01/39883 A1

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON DMC-KATALYSATOREN

(57) Abstract: The invention relates to an improved method for producing double metal cyanide (DMC) catalysts for use in the production of polyether polyols by polyaddition of alkylene oxides to active hydrogen atom comprising starter compounds. The DMC catalyst dispersion is produced using a mixing nozzle, preferably a jet disperser. The DMC catalysts obtained by the inventive method and used for the production of polyols have an increased activity, a reduced particle size and a denser particle size distribution.

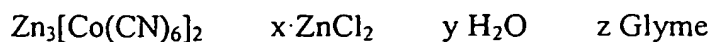
(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Doppelmetallcyanid(DMC)-Katalysatoren für die Herstellung von Polyetherpolyolen durch Polyaddition von Alkylenoxiden an aktive Wasserstoffatome aufweisende Starterverbindungen, bei dem die Herstellung der DMC-Katalysatordispersion unter Einsatz einer Mischdüse, bevorzugt eines Strahldispersators erfolgt. Die so hergestellten DMC-Katalysatoren besitzen bei der Polyetherpolyol-Herstellung erhöhte Aktivität, reduzierte Teilchengröße und engere Teilchengrößenverteilung.

Verfahren zur Herstellung von DMC-Katalysatoren

Die Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Doppelmetall-
cyanid(DMC)-Katalysatoren für die Herstellung von Polyetherpolyolen durch Poly-
5 addition von Alkylenoxiden an aktive Wasserstoffatome aufweisende Starterverbindungen.

Doppelmetallcyanid (DMC)-Katalysatoren für die Polyaddition von Alkylenoxiden
an aktive Wasserstoffatome aufweisende Starterverbindungen sind seit langem be-
10 kannt (siehe beispielsweise US-A 3 404 109, US-A 3 829 505, US-A 3 941 849 und
US-A 5 158 922). Der Einsatz dieser DMC-Katalysatoren für die Herstellung von
Polyetherpolyolen bewirkt insbesondere eine Reduzierung des Anteils an mono-
funktionellen Polyethern mit endständigen Doppelbindungen, sogenannten
Monoolen, im Vergleich zu der konventionellen Herstellung von Polyetherpolyolen
15 mittels Alkali-Katalysatoren, wie Alkalihydroxiden. Die so erhaltenen Polyether-
polyole können zu hochwertigen Polyurethanen (z.B. Elastomere, Schäume, Be-
schichtungen) verarbeitet werden.

DMC-Katalysatoren werden gewöhnlich erhalten, indem man eine wässrige Lösung
20 eines Metallsalzes mit der wässrigen Lösung eines Metallcyanidsalzes in Gegenwart
eines organischen Komplexliganden, z.B. eines Ethers, umsetzt. In einer typischen
Katalysatorpräparation werden beispielsweise wässrige Lösungen von Zinkchlorid
(im Überschuss) und Kaliumhexacyanocobaltat gemischt und anschließend Di-
methoxyethan (Glyme) zur gebildeten Dispersion gegeben. Nach Filtration und Wa-
25 schen des Katalysators mit wässriger Glyme-Lösung wird ein aktiver Katalysator der
allgemeinen Formel



30 erhalten (siehe z.B. EP-A 700 949).

Das übliche Verfahren zur Herstellung von DMC-Katalysatoren besteht darin, in einem Rührreaktor wässrige Lösungen eines Metallsalzes und eines Metallcyanidsalzes in Gegenwart eines oder mehrerer organischer Komplexliganden unter Bildung einer Katalysatordispersion zu mischen. Um eine hohe Katalysatoraktivität zu erreichen, ist i.a. intensives Rühren unter hoher Scherung erforderlich. Nachteilig hierbei ist, dass bei Verwendung großer Rührreaktoren aufgrund niedriger Leistungsdichten ein hoher Energieaufwand notwendig ist, und eine stark ungleichmäßige Leistungsdichteverteilung vorliegt. Üblicherweise liegt die Leistungsdichte von Rührreaktoren bei etwa 10^4 W/m^3 . Nachteilig ist weiterhin, dass bei intensivem Rühren Schaumbildung im Reaktor auftritt, was zu einer Reduktion von Katalysatoraushausbeute und -aktivität führt.

In US-A 5 891 818 wird ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von DMC-Katalysatoren mit erhöhter Katalysatoraushausbeute und Aktivität sowie reduzierter Teilchengröße beschrieben, bei dem die DMC-Katalysatordispersion in einem Rührreaktor hergestellt wird, wobei ein Teil der Katalysatordispersion zirkuliert und in den Reaktorkopfraum gesprüht und der zirkulierende Strom durch einen "high shear in-line mixer" geführt wird. Darunter ist z.B. ein hochtouriger Rotor-Stator-Mischer zu verstehen. Nachteilig bei diesem Verfahren ist, dass die Schaumbildung nicht vollständig unterdrückt werden kann und dass ein mehrmaliges Zirkulieren des gesamten Reaktorinhalts durch den "high shear in-line mixer" erforderlich ist, um gleichmäßige Katalysatoraktivität und Teilchengröße zu erreichen. Weiterhin ist der für das Rühren erforderliche Energieaufwand sehr hoch und die Kombination eines Rührreaktors mit einer Zirkulationsschleife, einem "high shear in-line mixer" und Sprühdüsen apparativ aufwendig.

Es wurde jetzt gefunden, dass DMC-Katalysatoren mit weiter erhöhter Aktivität, reduzierter Teilchengröße und engerer Teilchengrößenverteilung erhalten werden können, wenn die Herstellung der DMC-Katalysatordispersion unter Einsatz einer Mischdüse, bevorzugt eines Strahldispersgators erfolgt. Weitere Vorteile dieses Verfahrens im Vergleich zu der in US-A 5 891 818 beschriebenen Verfahrensvariante

sind der niedrigere Energieaufwand bei der Scherung, die höhere Leistungsdichte (ca. 10^{13} W/m³) im Vergleich zur Verwendung eines Rührkessels, die problemlose Übertragbarkeit in einen größeren Maßstab sowie der deutlich vereinfachte apparative Aufbau durch Wegfall des Rührreaktors. Polyetherpolyole, die durch DMC-Katalysatoren erhalten werden, die nach diesem Verfahren hergestellt werden, weisen zudem eine reduzierte Viskosität auf im Vergleich zu Polyetherpolyolen, die durch DMC-Katalysatoren erhalten werden, die nach dem in US-A 5 891 818 beschriebenen Verfahren hergestellt werden.

10 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von DMC-Katalysatoren, bei dem Lösungen wasserlöslicher Salze von Zn (II), Fe (II), Ni (II), Mn (II), Co (II), Sn (II), Pb (II), Fe (III), Mo (IV), Mo (VI), Al (III), V (V), V (IV), Sr (II), W (IV), W (VI), Cu (II) oder Cr (III) mit Lösungen wasserlöslicher, Cyanidionen enthaltender Salze oder Säuren von Fe(II), Fe(III), Co(II),
15 Co(III), Cr(II), Cr(III), Mn(II), Mn(III), Ir(III), Ni(II), Rh(III), Ru(II), V(IV) oder V(V) unter Einsatz einer Mischdüse, bevorzugt eines Strahldispersgators, vermischt werden.

Die in den für das erfindungsgemäße Verfahren geeigneten DMC-Katalysatoren enthaltenen Doppelmetallcyanid-Verbindungen sind die Reaktionsprodukte wasserlöslicher Metallsalze und wasserlöslicher Metallcyanidsalze.

20 Zur Herstellung der Doppelmetallcyanid-Verbindungen geeignete wasserlösliche Metallsalze besitzen bevorzugt die allgemeine Formel (I)



wobei M ausgewählt wird aus den Metallen Zn (II), Fe (II), Ni (II), Mn (II), Co (II), Sn (II), Pb (II), Fe (III), Mo (IV), Mo (VI), Al (III), V (V), V (IV), Sr (II), W (IV), W (VI), Cu (II) und Cr (III). Besonders bevorzugt sind Zn (II), Fe (II), Co (II) und Ni (II). X sind gleiche oder verschiedene, vorzugsweise gleiche Anionen, bevorzugt aus-

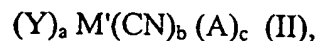
30

gewählt aus der Gruppe der Halogenide, Hydroxide, Sulfate, Carbonate, Cyanate, Thiocyanate, Isocyanate, Isothiocyanate, Carboxylate, Oxalate oder Nitrate. Der Wert für n ist 1, 2 oder 3.

5 Beispiele geeigneter wasserlöslicher Metallsalze sind Zinkchlorid, Zinkbromid, Zinkacetat, Zinkacetylacetonat, Zinkbenzoat, Zinknitrat, Eisen(II)sulfat, Eisen(II)-bromid, Eisen(II)chlorid, Cobalt(II)chlorid, Cobalt(II)thiocyanat, Nickel(II)chlorid und Nickel(II)nitrat. Es können auch Mischungen verschiedener wasserlöslicher Metallsalze eingesetzt werden.

10

Zur Herstellung der Doppelmetallcyanid-Verbindungen geeignete wasserlösliche Metallcyanidsalze besitzen bevorzugt die allgemeine Formel (II)



15

wobei M' ausgewählt wird aus den Metallen Fe(II), Fe(III), Co(II), Co(III), Cr(II), Cr(III), Mn(II), Mn(III), Ir(III), Ni(II), Rh(III), Ru(II), V(IV) und V(V). Besonders bevorzugt wird M' ausgewählt aus den Metallen Co(II), Co(III), Fe(II), Fe(III), Cr(III), Ir(III) und Ni(II). Das wasserlösliche Metallcyanidsalz kann eines oder mehrere dieser Metalle enthalten. Y sind gleiche oder verschiedene, vorzugsweise gleiche Alkalimetallkationen oder Erdalkalimetallkationen. A sind gleiche oder verschiedene, vorzugsweise gleiche Anionen, ausgewählt aus der Gruppe der Halogenide, Hydroxide, Sulfate, Carbonate, Cyanate, Thiocyanate, Isocyanate, Isothiocyanate, Carboxylate, Oxalate oder Nitrate. Sowohl a, als auch b und c sind ganzzahlig, wobei die Werte für a, b und c so gewählt sind, dass die Elektroneutralität des Metallcyanidsalzes gegeben ist; a ist vorzugsweise 1, 2, 3 oder 4; b ist vorzugsweise 4, 5 oder 6; c besitzt bevorzugt den Wert 0. Beispiele geeigneter wasserlöslicher Metallcyanidsalze sind Kaliumhexacyanocobaltat(III), Kaliumhexacyanoferrat(II), Kaliumhexacyanoferrat(III), Calciumhexacyanocobaltat(III) und Lithiumhexacyanocobaltat(III).

30

Anstelle der Alkali- oder Erdalkalimetallcyanidsalze können auch die korrespondierenden Säuren eingesetzt werden. Diese lassen sich beispielsweise durch Kationenaustausch aus den Alkali- oder Erdalkalimetallcyanidsalzen erhalten, z.B. mittels Kationenaustauscherharzen.

5

Bevorzugte Doppelmetallcyanid-Verbindungen, die in den DMC-Katalysatoren enthalten sind, sind Verbindungen der allgemeinen Formel (III)



10

worin M wie in Formel (I) und M' wie in Formel (II) definiert ist, und x, x', y und z ganzzahlig und so gewählt sind, dass die Elektroneutralität der Doppelmetallcyanidverbindung gegeben ist. Vorzugsweise ist x = 3, x' = 1, y = 6 und z = 2, M = Zn(II), Fe(II), Co(II) oder Ni(II) und M' = Co(III), Fe(III), Cr(III) oder Ir(III).

15

Beispiele geeigneter Doppelmetallcyanidverbindungen sind Zinkhexacyanocobaltat(III), Zinkhexacyanoiridat(III), Zinkhexacyanoferrat(III) und Cobalt(II)hexacyanocobaltat(III). Weitere Beispiele geeigneter Doppelmetallcyanid-Verbindungen sind z.B. US-A 5 158 922 (Spalte 8, Zeilen 29 - 66) zu entnehmen. Besonders bevorzugt verwendet wird Zinkhexacyanocobaltat(III).

20

Die in den für das erfindungsgemäße Verfahren geeigneten DMC-Katalysatoren enthaltenen organischen Komplexliganden a) sind im Prinzip bekannt und ausführlich im Stand der Technik beschrieben (siehe z.B. US-A 5 158 922 Spalte 6, Zeilen 9-65, US-A 3 404 109, US-A 3 829 505, US-A 3 941 849, EP-A0 700 949, EP-A 761 708, JP-A 4 145 123, US-A 5 470 813, EP-A 743 093 und WO 97/40086). Bevorzugte organische Komplexliganden a) sind wasserlösliche, organische Verbindungen mit Heteroatomen, wie Sauerstoff, Stickstoff, Phosphor oder Schwefel, die mit der Doppelmetallcyanid-Verbindung Komplexe bilden können. Geeignete organische Komplexliganden sind z.B. Alkohole, Aldehyde, Ketone, Ether, Ester, Amide, Harnstoffe, Nitrile, Sulfide und deren Mischungen. Bevorzugte organische Komplexliganden

25

30

sind wasserlösliche aliphatische Alkohole, wie Ethanol, Isopropanol, n-Butanol, iso-Butanol, sek.-Butanol und tert.-Butanol. Besonders bevorzugt ist tert.-Butanol.

5 Der organische Komplexligand a) wird entweder während der Katalysatorpräparation zugegeben oder unmittelbar nach Bildung der Dispersion der Doppelmetallcyanid-
verbindung. Gewöhnlich wird der organische Komplexligand a) im Überschuss ein-
gesetzt.

10 Bevorzugt für das erfindungsgemäße Verfahren sind DMC-Katalysatoren, die neben den oben angeführten organischen Komplexliganden a) noch eine weitere organische
komplexbildende Komponente b) enthalten. Diese Komponente b) kann aus den
gleichen Klassen von Verbindungen ausgewählt werden wie Komplexligand a).
Bevorzugt ist Komponente b) ein Polyether, Polyester, Polycarbonat, Glycidylether,
15 Glycosid, Carbonsäureester mehrwertiger Alkohole, Polyalkylenglykolsorbitanester,
eine Gallensäure oder deren Salz, Ester oder Amid, ein Cyclodextrin, organisches
Phosphat, Phosphit, Phosphonat, Phosphonit, Phosphinat oder Phosphinit, eine
ionische oberflächen- bzw. grenzflächenaktive Verbindung oder ein α,β -ungesättigter
Carbonsäureester. DMC-Katalysatoren mit derartigen Ligandenkombinationen sind
20 z.B. beschrieben in EP-A 700 949, EP-A 761 708, WO 97/40086, WO 98/08073,
WO 98/16310, WO 99/01203, WO 99/19062, WO 99/19063 oder der Deutschen
Patentanmeldung 19905611.0.

In den für das erfindungsgemäße Verfahren geeigneten DMC-Katalysatoren können
gegebenenfalls noch Wasser und/oder ein oder mehrere wasserlösliche Metallsalze
25 der Formel (I) aus der Herstellung der Doppelmetallcyanid-Verbindung enthalten
sein.

Erfindungsgemäß erfolgt die Herstellung der DMC-Katalysatordispersion unter Ein-
satz einer Mischdüse (z.B. einer Glattstrahldüse, Levosdüse, Boschdüse und ähn-
lichem), bevorzugt unter Einsatz eines Strahldispersors.
30

Der prinzipielle Aufbau und die Wirkungsweise geeigneter Mischorgane soll im folgenden beschrieben werden. Fig. 1 zeigt den schematischen Aufbau einer einfachen Glatstrahldüse. Der Eduktstrom 1 wird zunächst in der Düse 3 beschleunigt und mit hoher Strömungsgeschwindigkeit in den langsam fließenden Eduktstrom 2 verdüst. Dabei wird Eduktstrom 2 beschleunigt und Eduktstrom 1 abgebremst. Ein Teil der kinetischen Energie von Eduktstrahl 1 wird bei diesem Vorgang in Wärme umgewandelt und steht somit für den Vermischungsvorgang nicht mehr zur Verfügung. Die Vermischung der beiden Eduktströme erfolgt anschließend über den turbulenten Zerfall des resultierenden Strahls in Wirbel unterschiedlicher Größe (Wirbelkaskade). Im Vergleich zum Rührkessel können auf diese Weise Konzentrationsunterschiede deutlich schneller abgebaut werden, da deutlich größere und homogenere Leistungsdichten erzielt werden können. Die mittlere Leistungsdichte P berechnet sich dabei nach der folgenden Formel:

$$P = \frac{\Delta p \cdot \dot{V}}{V}$$

mit: Δp : Druckverlust in der Düse

\dot{V} : Volumenstrom

V : Volumen der Düsenbohrung

Der Einsatz solcher Düsen soll im folgenden als Methode 1 bezeichnet werden.

Bevorzugt sollte für das erfindungsgemäße Verfahren jedoch ein Strahldispersgator wie er in Fig. 2 oder Fig. 3 dargestellt ist, eingesetzt werden. Der Strahldispersgator kann so aufgebaut sein (Fig. 2), dass zwei Düsen 5 und 6 hintereinander angeordnet sind. Der Eduktstrom 1 wird in der Düse 5 durch die Querschnittsverengung zunächst stark beschleunigt. Der beschleunigte Strahl saugt dabei aufgrund der hohen Strömungsgeschwindigkeit die zweite Komponente an. Der Abstand der Düsen wird bevorzugt so gewählt werden, dass in der Mischkammer 4 aufgrund der kurzen Verweilzeit nur Keimbildung jedoch kein Kristallwachstum erfolgt. Maßgeblich für die optimale Auslegung des Strahldispersgators ist somit die Keimbildungsgeschwindigkeit

keit des Feststoffs. Günstigerweise wird eine Verweilzeit von 0,0001 s bis 0,15 s, vorzugsweise 0,001 s bis 0,1 s eingestellt. Das Kristallwachstum erfolgt erst im Ablauf 3. Der Durchmesser der Düsen 6 sollte bevorzugt so gewählt werden, dass dort eine weitere Beschleunigung der teilweise gemischten Edukteströme erfolgt. Aufgrund der dadurch in den Düsen 6 zusätzlich auftretenden Scherkräfte wird im Vergleich zur Methode 1 der Zustand der homogenen Vermischung durch einen schnelleren Wirbelzerfall in kürzerer Zeit erreicht. Dadurch ist es im Gegensatz zu Methode 1 selbst bei Fällungsreaktionen mit sehr hoher Keimbildungsgeschwindigkeit möglich, den Zustand einer idealen Vermischung der Edukte zu erreichen, so dass die Einstellung von definierten stöchiometrischen Zusammensetzungen während der Fällungsreaktion möglich ist. Als günstig haben sich Düsendurchmesser von 5000 μm bis 50 μm , vorzugsweise 2000 μm bis 200 μm erwiesen bei Druckverlusten in der Düse von 0,1 bar bis 1000 bar oder Leistungsdichten im Bereich von $1 \cdot 10^7 \text{ W/m}^3$ bis $1 \cdot 10^{13} \text{ W/m}^3$. Dieser Vermischungsvorgang soll im folgenden mit Methode 2 bezeichnet werden.

Je nach gewünschter Partikelgröße können noch n Düsen (mit $n = 1 - 5$) nachgeschaltet werden, so dass man einen mehrstufigen Strahldispergator erhält. In Fig. 3 ist ein solcher mehrstufiger Strahldispergator gezeigt. Im Anschluss an die Düse 6 wird die Dispersion noch einmal durch die Düse 7 geführt. Für die Auslegung der Düsendurchmesser gilt das gleiche wie für Düse 6.

Der zusätzliche Vorteil weiterer Dispergatoren gegenüber der Methode 2 besteht darin, dass durch die großen Scherkräfte in den Düsen bereits gebildete Partikel mechanisch zerkleinert werden können. Auf diese Weise ist es möglich, Partikel mit Durchmessern von 10 μm bis 0,1 μm herzustellen. Anstelle mehrerer hintereinander geschalteter Düsen kann die Zerkleinerung aber auch durch Kreislaufführung der Dispersion erreicht werden. Der Einsatz solcher Düsen wird im folgenden mit Methode 3 gekennzeichnet.

Andere Mischorgane zur Herstellung von Dispersionen, wie sie in EP-A 101 007, WO 95/30476 oder der Deutschen Patentanmeldung 199 28 123.8 beschrieben sind, oder Kombinationen dieser Mischorgane können ebenfalls eingesetzt werden.

5 Durch die Energiedissipation in den Düsen und durch die Kristallisationsenthalpie kann es zu einer Erwärmung der Dispersion kommen. Da die Temperatur einen wesentlichen Einfluss auf den Kristallbildungsprozeß haben kann, kann für die isotherme Prozessführung hinter dem Mischorgan ein Wärmeübertrager eingebaut werden.

10 Ein problemloses Scale-up ist beispielsweise möglich durch den Einsatz einer größeren Zahl von Bohrungen, die Parallelschaltung mehrerer Mischorgane oder die Vergrößerung der freien Düsenfläche. Letzteres wird jedoch nicht durch eine Erhöhung des Düsendurchmessers erreicht, da auf diese Weise die Möglichkeit des Auftretens
15 eines Kernstroms besteht, wodurch eine Verschlechterung des Mischergebnisses resultiert. Bei Düsen mit großen freien Düsenflächen sind deswegen bevorzugt Schlitze mit entsprechender Fläche einzusetzen.

Die Herstellung der DMC-Katalysatordispersion erfolgt erfindungsgemäß unter Ein-
20 satz einer Mischdüse, bevorzugt eines Strahldispersgators. Beispiele geeigneter Apparaturen sind in Fig. 4 und 5 gezeigt. Fig. 4 zeigt ein semi-batch-Verfahren unter Einsatz eines Schläufenreaktors, Fig. 5 ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung der DMC-Katalysatordispersion.

25 Die Herstellung der DMC-Katalysatordispersion nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erfolgt üblicherweise in wässriger Lösung durch Umsetzung von

- α) Metallsalzen, insbesondere der Formel (I) mit
- β) Metallcyanidsalzen, insbesondere der Formel (II) oder den korrespondierenden Säuren,
- 30 γ) organischen Komplexliganden a),
und gegebenenfalls

δ) einer oder mehrerer weiterer organischer komplexbildender Komponenten b).

Bevorzugt werden dabei zunächst die wässrigen Lösungen des Metallsalzes, z.B. Zinkchlorid, eingesetzt im stöchiometrischen Überschuss (mindestens 50 Mol-%
5 bezogen auf das Metallcyanidsalz), und des Metallcyanidsalzes, z.B. Kaliumhexacyanocobaltat (oder der korrespondierenden Säure), in Gegenwart des organischen Komplexliganden a), der z.B. tert.-Butanol sein kann, umgesetzt, wobei sich eine Dispersion bildet. Erfindungsgemäß erfolgt die Herstellung dieser DMC-Katalysatordispersion unter Einsatz einer Mischdüse, bevorzugt eines
10 Strahldispersorgators.

Die Herstellung der DMC-Katalysatordispersion im Semibatchverfahren unter Verwendung eines Strahldispersorgators in Kombination mit einem Schlaufenreaktor (gemäß Fig. 4) wird im folgenden erläutert. Hierbei kann entweder die wässrige Metallsalzlösung aus dem Behälter B2 im Kreis geführt und die wässrige Metallcyanid-
15 lösung aus Behälter B1 zudosiert werden, oder umgekehrt. Bei der Vereinigung beider Ströme im Mischorgan M kommt es zur Bildung einer Dispersion der DMC-Verbindung. Die Herstellung der Dispersion der DMC-Verbindung kann nach Methode 1, 2 oder 3 erfolgen, bevorzugt nach Methode 2 oder 3. Der Vorteil dieser Methoden besteht in der Möglichkeit, während des gesamten Fällungsvorgangs ein konstantes
20 Eduktverhältnis zu realisieren.

Bevorzugt wird die gebildete Dispersion nach der Fällung noch einige Minuten bis mehrere Stunden im Kreislauf durch den Strahldispersorgator geführt.

25 Die Düsendurchmesser liegen dabei bevorzugt zwischen 2000 µm bis 200 µm bei Druckverlusten in der Düse zwischen 0,1 bar bis 1000 bar.

Der organische Komplexligand a) kann dabei in der wässrigen Lösung des Metallsalzes und/ oder des Metallcyanidsalzes vorhanden sein, oder er wird der nach Aus-
30

fällung der Doppelmetallcyanid-Verbindung erhaltenen Dispersion unmittelbar zudosiert (über Behälter B1 oder B2).

5 Bevorzugt wird der im Kreislauf durch den Strahldispersgator zirkulierenden Dispersion anschließend noch eine weitere organische komplexbildende Komponente b) über Behälter B1 oder B2 zudosiert. Die weitere organische komplexbildende Komponente b) wird dabei bevorzugt in einer Mischung aus Wasser und organischem Komplexliganden a) eingesetzt.

10 Die Dosierung der weiteren organischen komplexbildenden Komponente b) in den Kreislauf und ein anschließendes Rezirkulieren findet bevorzugt unter Druckverlusten in der Düse zwischen 0,001 bar und 10 bar statt.

15 Erfindungsgemäß kann die DMC-Katalysatordispersion auch in einem kontinuierlichen Verfahren, wie es beispielhaft in Fig. 5 gezeigt ist, hergestellt werden. Die wässrigen Lösungen des Metallsalzes und des Metallcyanidsalzes werden nach Methode 1, 2 oder 3 im Mischorgan M1 umgesetzt, wobei sich eine Dispersion bildet. Der organische Komplexligand a) kann dabei in der wässrigen Lösung des Metallsalzes und/ oder des Metallcyanidsalzes vorhanden sein. In diesem Fall entfällt
20 in Fig. 5 die Mischstufe M2. Möglich ist auch die Zugabe des organischen Komplexliganden a) nach der Ausfällung der Doppelmetallcyanid-Verbindung über das Mischorgan M2. Zur Erhöhung der Verweilzeit der Dispersion kann diese über das Mischorgan M2 im Kreislauf gefahren werden. Im Anschluss kann im Mischorgan M3 die weitere organische komplexbildende Komponente b) - bevorzugt in einer
25 Mischung aus Wasser und organischem Komplexliganden a) - zugegeben und zur Erhöhung der Verweilzeit rezirkuliert werden.

Die Isolierung des Katalysators aus der Dispersion erfolgt durch bekannte Techniken, wie Zentrifugation oder Filtration. In einer bevorzugten Ausführungsvariante wird
30 der isolierte Katalysator anschließend mit einer wässrigen Lösung des organischen Komplexliganden a) gewaschen (z.B. durch Redispergieren und anschließende er-

neute Isolierung durch Filtration oder Zentrifugation). Auf diese Weise können waserlösliche Nebenprodukte wie Kaliumchlorid, aus dem erfindungsgemäßen Katalysator entfernt werden.

- 5 Bevorzugt beträgt die Menge des organischen Komplexligenanden a) in der wässrigen Waschlösung 40 bis 80 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtlösung. Bevorzugt ist es weiterhin, der wässrigen Waschlösung etwas an weiterer organischer komplexbildender Komponente b) zuzufügen, bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtlösung.

10

Der Wasch- bzw. Redispergierschritt kann in einem konventionellen Rührreaktor durchgeführt werden. Bevorzugt ist es aber, die Redispergierung durch Kreislaufführung durch den Strahldispergator vorzunehmen. Dadurch wird die Katalysatoraktivität weiter gesteigert. Die Zirkulationszeiten bei der Redispergierung liegen bevorzugt zwischen einigen Minuten und mehreren Stunden.

15

Außerdem ist es vorteilhaft, den Katalysator mehr als einmal zu waschen, um dessen Aktivität weiter zu erhöhen. Hierzu kann z.B. der erste Waschvorgang wiederholt werden. Bevorzugt ist es aber, für weitere Waschvorgänge nichtwässrige Lösungen zu verwenden, z.B. eine Mischung aus organischem Komplexligenanden a) und der weiteren organischen komplexbildenden Komponente b). Auch die weiteren Waschschr

20

25 Der gewaschene Katalysator wird anschließend, gegebenenfalls nach Pulverisierung, bei Temperaturen von im allgemeinen 20 - 100°C und bei Drücken von im allgemeinen 0,1 mbar bis Normaldruck (1013 mbar) getrocknet.

25

30

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten DMC-Katalysatoren in einem Ver-

fahren zur Herstellung von Polyetherpolyolen durch Polyaddition von Alkylenoxiden an aktive Wasserstoffatome aufweisende Starterverbindungen.

5 Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten DMC-Katalysatoren können wegen ihrer außerordentlich hohen Aktivität häufig in sehr niedrigen Konzentrationen eingesetzt werden (25 ppm und weniger, bezogen auf die Menge des herzustellenden Polyetherpolyols). Werden die in Gegenwart der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten DMC-Katalysatoren hergestellten Polyetherpolyole zur Herstellung von Polyurethanen verwendet, kann auf eine Entfernung des Katalysators aus dem Polyetherpolyol verzichtet werden, ohne dass die Produktqualitäten
10 des erhaltenen Polyurethans nachteilig beeinflusst werden.

Beispiele

Katalysatorherstellung

5 Beispiel 1: Katalysator A

In einem Schlaufenreaktor, der einen Strahldispersgator gemäß Fig.2 (4 Bohrungen mit Durchmesser 0,7 mm) enthält, wird eine Lösung aus 52 g Kaliumhexacyanocobaltat in 910 g destilliertem Wasser zirkuliert. Hierzu wird eine Lösung aus 162,5 g Zinkchlorid in 260 g destilliertem Wasser zudosiert. Der Druckverlust im Strahldispersgator beträgt dabei 2,0 bar. Unmittelbar nach der Fällung wird eine Mischung aus 650 g tert.-Butanol und 650 g destilliertem Wasser zudosiert und die Dispersion 16 min bei einem Druckverlust im Strahldispersgator von 2,0 bar zirkuliert. Dann wird eine Mischung aus 13 g Cholsäure-Natriumsalz, 13 g tert.-Butanol und 1300 g destilliertem Wasser zudosiert und die Dispersion anschließend 10 min bei einem Druckverlust im Strahldispersgator von 0,1 bar zirkuliert. Der Feststoff wird durch eine Filtration isoliert und anschließend mit einer Mischung aus 13 g Cholsäure-Natriumsalz, 910 g tert.-Butanol und 390 g destilliertem Wasser durch Zirkulieren im Schlaufenreaktor bei einem Druckverlust im Strahldispersgator von 2,0 bar 8 min gewaschen. Der Feststoff wird erneut filtriert und abschließend noch einmal mit einer Mischung aus 6,5 g Cholsäure-Natriumsalz und 1300 g tert.-Butanol durch Zirkulieren im Schlaufenreaktor bei einem Druckverlust im Strahldispersgator von 2,0 bar 8 min gewaschen. Nach Filtration wird der Katalysator bei 100°C 5 h im Hochvakuum getrocknet.

25

Beispiel 2: Katalysator B

Es wurde verfahren wie in Beispiel 1, jedoch wurden die beiden Waschschrirte nicht durch Zirkulieren im Schlaufenreaktor durch den Strahldispersgator, sondern durch Rühren (900 U/min) in einem konventionellen Rührreaktor durchgeführt.

30

Beispiel 3 (Vergleich): Katalysator C

Herstellung des DMC-Katalysators in einem konventionellen Rührreaktor

5 In einem konventionellen Rührreaktor gibt man zu einer Lösung von 52 g Kalium-
hexacyanocobaltat in 910 g destilliertem Wasser unter Rühren (900 U/min) eine Lö-
sung aus 162,5 g Zinkchlorid in 260 g destilliertem Wasser. Unmittelbar danach wird
eine Mischung aus 650 g tert.-Butanol und 650 g destilliertem Wasser zugegeben
und die Dispersion 16 min bei 900 U/min gerührt. Dann wird eine Mischung aus 13 g
10 Cholsäure-Natriumsalz, 13 g tert.-Butanol und 1300 g destilliertem Wasser zugege-
ben und 8 min bei 900 U/min gerührt. Der Feststoff wird durch eine Filtration isoliert
und anschließend mit einer Mischung aus 13 g Cholsäure-Natriumsalz, 910 g tert.-
Butanol und 390 g destilliertem Wasser 8 min unter Rühren (900 U/min) gewaschen.
Der Feststoff wird erneut filtriert und abschließend noch einmal mit einer Mischung
15 aus 6,5 g Cholsäure-Natriumsalz und 1300 g tert.-Butanol 8 min unter Rühren
(900 U/min) gewaschen. Nach Filtration wird der Katalysator bei 100°C 5 h im
Hochvakuum getrocknet.

20 **Beispiel 4 (Vergleich):** Katalysator D

Es wurde verfahren wie in Beispiel 3 (Vergleichsbeispiel), jedoch wurde, wie in
US-A 5 891 818 beschrieben, die DMC-Katalysatordispersion in einem Rührreaktor
hergestellt und die Dispersion in einer Zirkulationsschleife durch einen "high-shear
25 in-line mixer" zirkuliert.

Die Teilchengrößen und Teilchengrößenverteilungen der gefällten und mit Liganden
behandelten DMC-Katalysatordispersionen wurden durch Laserkorrelationsspektro-
skopie bestimmt. Die Ergebnisse gehen aus Tabelle 1 hervor:

Tabelle 1:

Beispiel	Mittlere Teilchengröße	Polydispersität
1, 2	2,57 µm	0,213
3 (Vergleichsbeispiel)	4,51 µm	0,254
4 (Vergleichsbeispiel)	2,78 µm	0,248

Die Ergebnisse in Tabelle 1 zeigen, dass durch das erfindungsgemäße Verfahren
5 DMC-Katalysatoren mit reduzierter Teilchengröße und engerer Teilchengrößenverteilung (Polydispersität) erhalten werden (Beispiele 1 und 2), im Vergleich zu DMC-Katalysatoren, die nach Verfahren des Standes der Technik hergestellt wurden (Vergleichsbeispiele 3 und 4).

10

Herstellung von Polyetherpolyolen**Allgemeine Durchführung**

15 In einem 500 ml Druckreaktor werden 50 g Polypropylenglykol-Starter (Molekulargewicht = 1 000 g/mol) und 5 mg Katalysator (25 ppm, bezogen auf die Menge des herzustellenden Polyetherpolyols) unter Schutzgas (Argon) vorgelegt und unter Rühren auf 105°C aufgeheizt. Anschließend wird Propylenoxid (ca. 5 g) auf einmal zudosiert, bis der Gesamtdruck auf 2,5 bar angestiegen ist. Weiteres Propylenoxid wird
20 erst dann wieder zudosiert, wenn ein beschleunigter Druckabfall im Reaktor beobachtet wird. Dieser beschleunigte Druckabfall zeigt an, dass der Katalysator aktiviert ist. Anschließend wird das restliche Propylenoxid (145 g) kontinuierlich bei einem konstanten Gesamtdruck von 2,5 bar zudosiert. Nach vollständiger Propylenoxid-Dosierung und 2 Stunden Nachreaktionszeit bei 105°C werden flüchtige Anteile
25 bei 90°C (1 mbar) abdestilliert und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt.

Die erhaltenen Polyetherpolyole wurden durch Ermittlung der OH-Zahlen, der Doppelbindungsgehalte und der Viskositäten charakterisiert.

Der Reaktionsverlauf wurde anhand von Zeit-Umsatz-Kurven (Propylenoxid-Verbrauch [g] vs. Reaktionszeit [min]) verfolgt. Aus dem Schnittpunkt der Tangente an den steilsten Punkt der Zeit-Umsatz-Kurve mit der verlängerten Basislinie der Kurve wurde die Induktionszeit bestimmt. Die für die Katalysatoraktivität maßgeblichen Propoxylierungszeiten entsprechen dem Zeitraum zwischen Katalysatoraktivierung (Ende der Induktionsperiode) und dem Ende der Propylenoxid-Dosierung.

10

Beispiel 5: Herstellung von Polyetherpolyol mit Katalysator A (25 ppm)

	Propoxylierungszeit:	42 min
15	Polyetherpolyol:	OH-Zahl (mg KOH/g): 29,7
		Doppelbindungsgehalt (mMol/kg): 6
		Viskosität 25°C (mPas): 846

20 **Beispiel 6:** Herstellung von Polyetherpolyol mit Katalysator B (25 ppm)

	Propoxylierungszeit:	68 min
	Polyetherpolyol:	OH-Zahl (mg KOH/g): 30,3
		Doppelbindungsgehalt (mMol/kg): 6
25		Viskosität 25°C (mPas): 869

Beispiel 7 (Vergleich): Herstellung von Polyetherpolyol mit Katalysator C (25 ppm)

Katalysator C (25 ppm) zeigt unter den oben beschriebenen Reaktionsbedingungen keine Aktivität.

5

Beispiel 8 (Vergleich): Herstellung von Polyetherpolyol mit Katalysator D (25 ppm)

	Propoxylierungszeit:		109 min
10	Polyetherpolyol:	OH-Zahl (mg KOH/g):	30,8
		Doppelbindungsgehalt (mMol/kg):	7
		Viskosität 25°C (mPas):	876

15 Ein Vergleich der Beispiele 5 und 6 mit den Vergleichsbeispielen 7 und 8 zeigt, dass durch das erfindungsgemäße Verfahren DMC-Katalysatoren mit deutlich erhöhter Aktivität (d.h. deutlich reduzierten Propoxylierungszeiten) erhalten werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von DMC-Katalysatoren, bei dem Lösungen
wasserlöslicher Salze von Zn(II), Fe(II), Ni(II), Mn(II), Co(II), Sn(II), Pb(II),
5 Fe(III), Mo(IV), Mo(VI), Al(III), V(V), V(IV), Sr(II), W(IV), W(VI), Cu(II)
oder Cr(III) mit Lösungen wasserlöslicher, Cyanidionen enthaltender Salze
oder Säuren von Fe(II), Fe(III), Co(II), Co(III), Cr(II), Cr(III), Mn(II),
Mn(III), Ir(III), Ni(II), Rh(III), Ru(II), V(IV) oder V(V) unter Einsatz einer
Mischdüse vermischt werden.
- 10 2. Verfahren zur Herstellung von DMC-Katalysatoren nach Anspruch 1, bei
dem die Lösungen unter Einsatz eines Strahldispergators vermischt werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, bei dem der DMC-Katalysator aus der
15 durch Vermischung der Lösungen gebildeten Katalysatordispersion isoliert
und anschließend unter Einsatz eines Strahldispergators in wässriger oder
wasserfreier Ligandenlösung redispersiert wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, bei dem der DMC-Katalysator
20 als Doppelmetallcyanid-Verbindung Zinkhexacyanocobaltat(III) enthält.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, bei dem der DMC-Katalysator
als organischen Komplexliganden tert.-Butanol enthält.
- 25 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, bei dem der DMC-Katalysator
eine organische komplexbildende Komponente enthält, die ein Polyether,
Polyester, Polycarbonat, Glycidylether, Glycosid, Carbonsäureester mehr-
wertiger Alkohole, Polyalkylenglykolsorbitanester, eine Gallensäure oder
deren Salz, Ester oder Amid, ein Cyclodextrin, organisches Phosphat,
30 Phosphit, Phosphonat, Phosphonit, Phosphinat oder Phosphinit, eine ionische

oberflächen- bzw. grenzflächenaktive Verbindung oder ein α,β -ungesättigter Carbonsäureester ist.

5

7. DMC-Katalysator, erhältlich gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6.
8. Verwendung eines gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 hergestellten DMC-Katalysators zur Herstellung von Polyetherpolyolen.

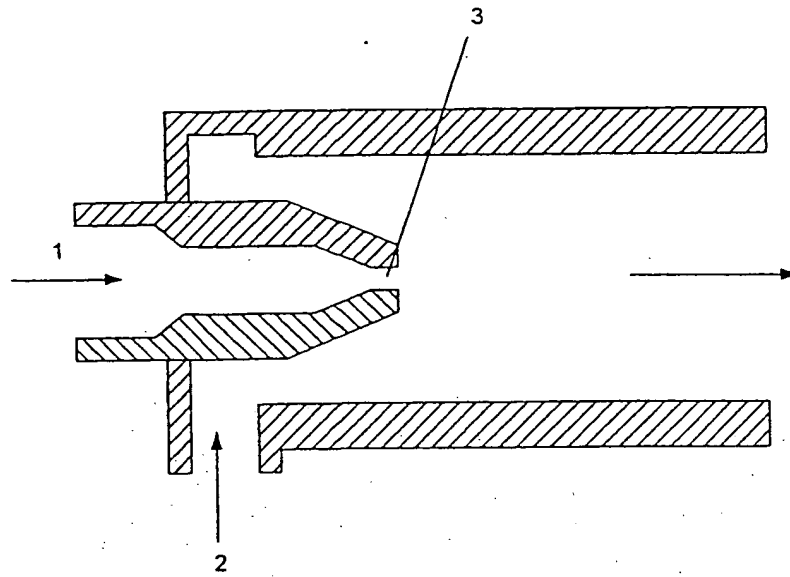


Fig. 1

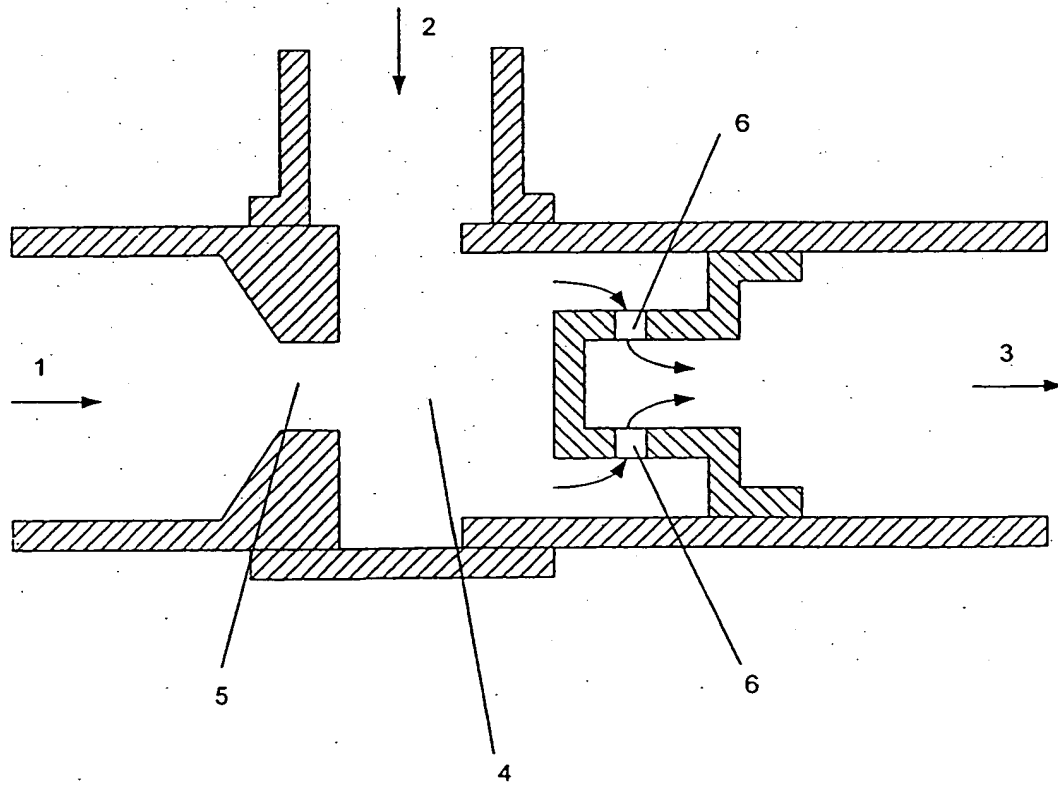


Fig. 2

2/3

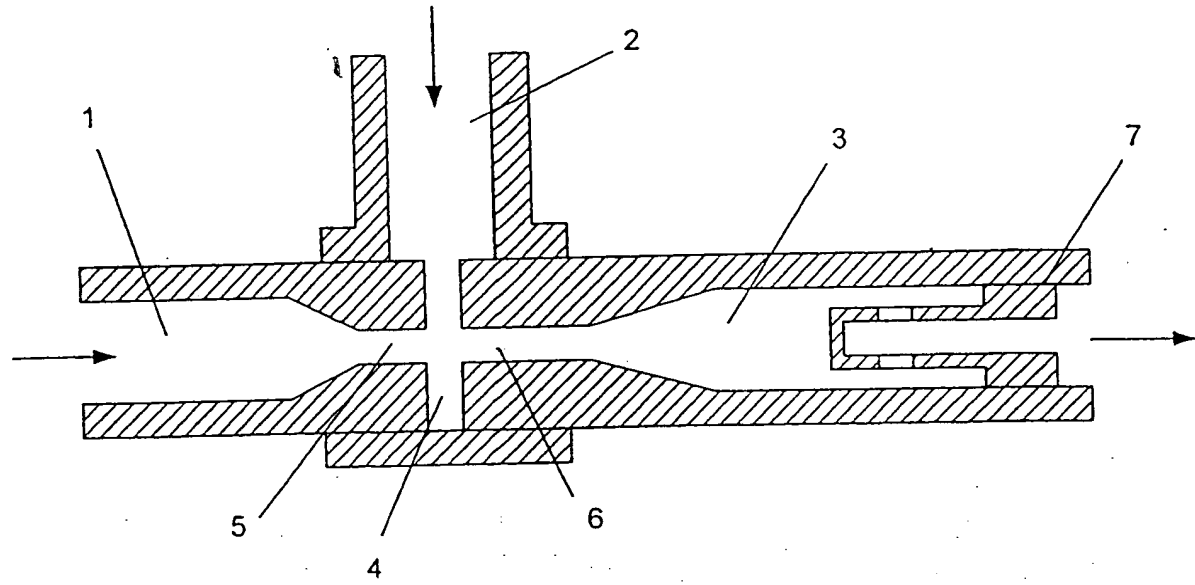


Fig. 3

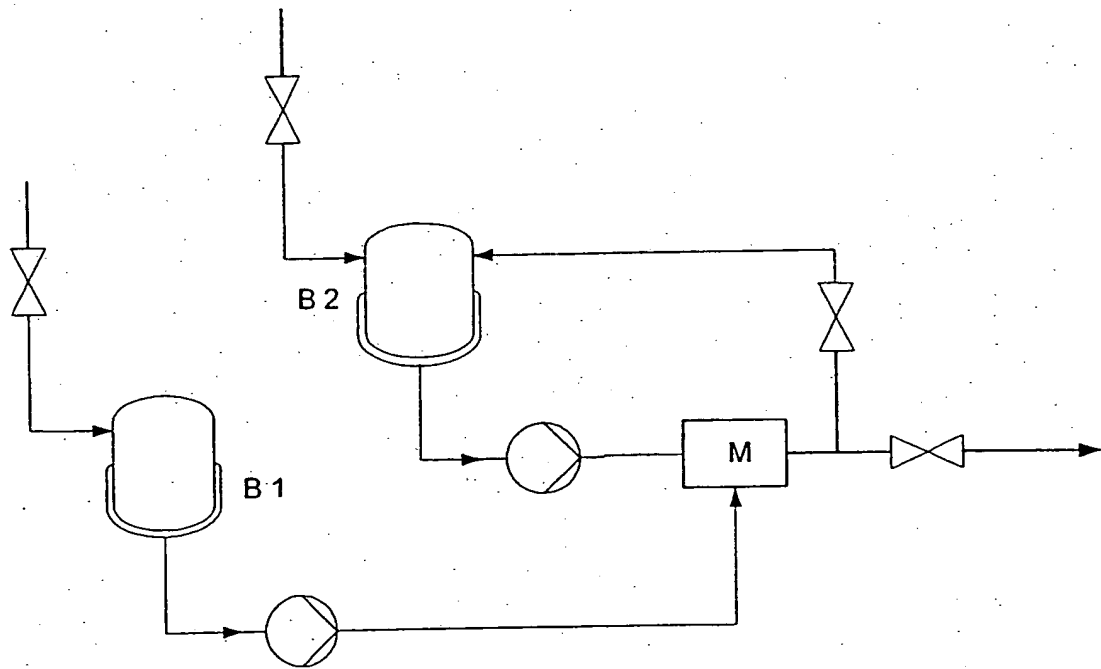


Fig. 4

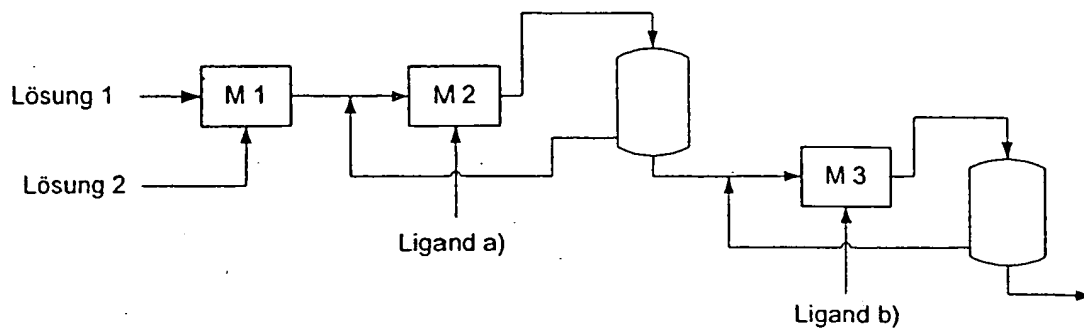


Fig. 5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/11835

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B01J27/26 C08G65/10 C08G65/26

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01J C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>WO 99 19063 A (KUMPF ROBERT JOSEPH ; SCHNEIDER MICHAEL (DE); HOFMANN JOERG (DE); 0) 22 April 1999 (1999-04-22) cited in the application</p> <p>page 1, line 5 - line 7</p> <p>page 2, line 7 - line 9</p> <p>page 2, line 25 -page 3, line 8</p> <p>page 3, line 27 -page 6, line 16</p> <p>page 10, line 1 -page 11, line 14</p> <p>page 12, line 9 -page 13, line 11</p> <p>examples</p> <p>claims</p> <p style="text-align: center;">---</p> <p style="text-align: center;">-/-</p>	1-8



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

G document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 February 2001

Date of mailing of the international search report

01/03/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Gosselin, D

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/11835

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 900 384 A (LE-KHAC BI ET AL) 4 May 1999 (1999-05-04) page 4, line 5 - line 17 column 5, line 10 - line 29 column 7, line 3 - line 7 examples claims	1-8
X	WO 97 40086 A (ARCO CHEM TECH ; ARCO CHEM TECH NL BV (NL)) 30 October 1997 (1997-10-30) cited in the application page 1, line 1-5 page 9, line 11 - line 14 page 11, line 1 - line 7 page 12, line 12 - line 23 examples	1-8
X	US 5 470 813 A (LE-KHAC BI) 28 November 1995 (1995-11-28) cited in the application page 1, line 49 - page 2, line 2 column 2, line 64 - column 3, line 10 column 5, line 60 - column 6, line 11 example 1	1-8
A	EP 0 101 007 A (BAYER AG) 22 February 1984 (1984-02-22) cited in the application the whole document	1,2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/11835

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9919063	A	22-04-1999	DE 19745120 A	15-04-1999
			DE 19757574 A	24-06-1999
			DE 19810269 A	11-05-2000
			DE 19834573 A	03-02-2000
			DE 19842382 A	23-03-2000
			AU 1148599 A	03-05-1999
			AU 9542598 A	03-05-1999
			BR 9813034 A	15-08-2000
			BR 9813040 A	15-08-2000
			CN 1275096 T	29-11-2000
			CN 1275929 T	06-12-2000
			WO 9919062 A	22-04-1999
			EP 1034035 A	13-09-2000
			EP 1034036 A	13-09-2000
			AU 2270599 A	19-07-1999
			BR 9814402 A	10-10-2000
			CN 1283136 T	07-02-2001
			WO 9933562 A	08-07-1999
			EP 1051253 A	15-11-2000
			AU 2929199 A	27-09-1999
			BR 9908594 A	14-11-2000
			WO 9946042 A	16-09-1999
			EP 1071509 A	31-01-2001
			AU 5411899 A	28-02-2000
			WO 0007721 A	17-02-2000
			AU 5859299 A	03-04-2000
			WO 0015336 A	23-03-2000
US 5900384	A	04-05-1999	US 5998672 A	07-12-1999
WO 9740086	A	30-10-1997	US 5627120 A	06-05-1997
			AU 716394 B	24-02-2000
			AU 2384997 A	12-11-1997
			BR 9708637 A	13-04-1999
			CA 2252398 A	30-10-1997
			CN 1216557 A	12-05-1999
			CZ 9803350 A	14-07-1999
			EP 0894108 A	03-02-1999
			JP 2000508702 T	11-07-2000
			PL 329330 A	29-03-1999
			US 5789626 A	04-08-1998
US 5470813	A	28-11-1995	AU 5228196 A	01-08-1996
			AU 7901894 A	01-06-1995
			BR 9404711 A	08-08-1995
			CA 2134596 A	24-05-1995
			CN 1107482 A	30-08-1995
			EP 1053787 A	22-11-2000
			EP 0654302 A	24-05-1995
			HU 71626 A, B	29-01-1996
			JP 7196778 A	01-08-1995
			RO 112815 B	30-01-1998
			SG 52168 A	28-09-1998
			US 5589431 A	31-12-1996
			US 5731407 A	24-03-1998
			ZA 9409079 A	02-05-1996
EP 0101007	A	22-02-1984	DE 3230289 A	16-02-1984

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/11835

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0101007 A		AT 34088 T	15-05-1988
		DE 3376527 D	16-06-1988
		JP 1706228 C	27-10-1992
		JP 3075206 B	29-11-1991
		JP 59049832 A	22-03-1984
		US 4996004 A	26-02-1991
		US 5116536 A	26-05-1992
<hr/>			

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ ~~FADED TEXT OR DRAWING~~
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ ~~LINE(S) OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT~~
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.